

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-128234

(43)公開日 平成6年(1994)5月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 233/96				
263/44				
263/46				
263/48				
277/34				

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 10 頁) 最終頁に続く

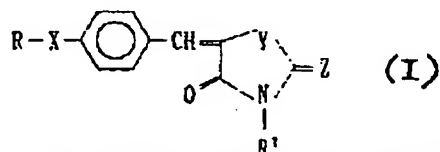
(21)出願番号	特願平4-280309	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成4年(1992)10月19日	(72)発明者	内野 暢彦 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72)発明者	岡崎 正樹 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 不斉炭素原子を有する化合物およびそれからなる非線形光学材料

(57)【要約】 (修正有)

【目的】非線形光学効果を利用する各種素子への使用に好適なベンゼン環部位に不斉炭素原子を有する5-ベンジリデンアゾリジン-2, 4-ジオン誘導体の提供。

【構成】式(I)の不斉炭素原子を有する化合物



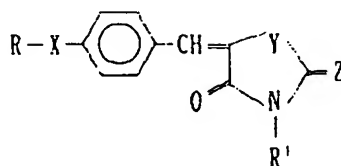
(式中、Rは不斉炭素原子を有するアルキル基を表わす。Xは酸素原子、硫黄原子、=N-R²を表わす。Yは酸素原子、硫黄原子、=N-R³を表わす。Zは酸素原子、硫黄原子、=N-R¹を表わす。R¹, R², R³, R⁴は水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。)並びに当該化合物からなる非線形光学材料およびこの有機非線形光学材料を用いてレーザー光の光波長を変換する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表わされる不斉炭素

原子を有する化合物。一般式(1)

【化1】



(式中、Rは不斉炭素原子を有するアルキル基を表わす。Xは酸素原子

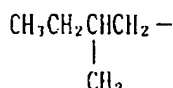
、硫黄原子、 $=N-R^2$ を表わす。Yは酸素原子、硫黄原子、 $=N-R$

を表わす。Zは酸素原子、硫黄原子、 $=N-R^1$ を表わす。R¹、R

【請求項2】 請求項(1)の化合物からなる非線形光学材料。
R²、R¹、R¹は水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。)

【請求項3】 請求項(1)においてRが式(a)で表わされる化合物。式(a)

【化2】



【請求項4】 請求項(3)の化合物からなる非線形光学材料。

【請求項5】 レーザー光と非線形光学材料とを用いて光波長の変換を行なう際に、非線形光学材料として請求項(2)および(4)記載の有機非線形光学材料を用いる光波長の変換方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は波長変換素子等の非線形光学効果を利用する各種素子に用いるに適した非線形光学材料及びそれを用いた光波長変換方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、非線形光学材料—レーザー光のような強い光電界を与えたときに現われる、分極と電界との間の非線形性—を有した材料が注目を集めている。

【0003】かかる材料は、一般に非線形光学材料として知られており、例えば次のものなどに詳しく記載されている。“ノンリニア・オブティカル・プロパティーズ・オブ・オーガニック・アンド・ポリメリック・マテリアル”エー・シー・エス・シンポジウム・シリーズ233 デビット・ジェイ・ウィリアムス編(アメリカ化学協会1983年刊)「“Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Material”ACS SYMPOSIUM SERIES 233 David J. Williams 編(American Chemical Society, 1983年刊)」、「“有機非線形光学材料”加藤正雄、中西八郎監修(シー・エム・シー社、1985年刊、“ノンリニア・オブティカル・プロパティーズ・オブ・オーガニック・モレキュールズ・アンド・

クリスタルズ”第1巻および第2巻、ディー・エス・シムラおよびジェイ・ジス編(アカデミック・プレス社1987年刊)「“Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals”vol1および2 D.S. Chemla and J. Zyss 編(Academic Press 社刊)。

【0004】非線形光学材料の用途の1つに、2次の非線形効果に基づいた第2高調波発生(SHG)および和周波、差周波を用いた波長変換デバイスがある。これまで実用上用いられているものは、ニオブ酸リチウムに代表される無機質のペロブスカイト類である。しかし最近になり、電子供与基および電子吸引基を有するπ電子共役系有機化合物は前述の無機質を大きく上回る、非線形光学材料としての諸性能を有していることが知られているようになった。

【0005】より高性能の非線形光学材料の形成には、分子状態での非線形感受率の高い化合物を、反転対称性を生じない様に配列させる必要がある。このうちの一つである高い非線形感受率の発現にはπ電子共役鎖の長い化合物が有用であることが知られており、前述の文献にも種々記載されているが、それらの化合物においては明の如く吸収極大波長が長波長化し、例えば青色光の透過率の低下を招き、第二高調波としての青色光の発生に障害となる。このことは、p-ニトロアニリン誘導体においても生じており、第二高調波発生の効率にその波長の透過率の影響が大きいことは、アライン・アゼマ他著、プロシーディングス・オブ・エスピーアイイ、400巻、ニュー・オブティカル・マテリアルズ(Alain Azema 他著、Proceedings of SPIE、400巻、Now Optical Materials)、(1983)186頁第4図より明らかである。

【0006】従って青色光に対する透過率の高い非線形光学材料の出現が望まれている。従来、ニトロアニリンのベンゼン核の炭素原子を窒素原子などで置き換えることが検討されて来たが必ずしも満足のいく結果は得られていない。また、本出願人はより優れた方法について、特開昭62-210430号および特開昭62-210

432号公報にて開示した。

【0007】更に、特開昭62-59934号、特開昭63-23136号、特開昭63-26638号、特公昭63-31768号、特開昭63-163827号、特開昭63-146025号、特開昭63-85526号、特開昭63-239427号、特開平1-100521号、特開昭64-56425号、特開平1-102529号、特開平1-102530号、特開平1-237625号、特開平1-207724号公報などに多くの材料が開示されている。

【0008】しかしながら、先に述べたように2次の非線形光学材料として有用であるためには、分子状態での性能のみでは不十分であり、集合状態での分子配列に反転対称性の無いことが必須である。しかるに現状では分子配列を予想することは極めて困難であり、また全有機化合物中での存在確率も高いものではない。

【0009】このことは、分子状態での大きな非線形光学感受率(β)を有し、且つ青色光透過性の高い5-ベンジリデンアゾリジン-2, 4-ジオン誘導体においても例外ではない。結晶における分子配列に反転対称性を

持たなくするための有用な方法としては、不斉炭素原子の導入がある。しかしながら、ベンゼン環部位に不斉炭素原子を有する5-ベンジリデンアゾリジン-2, 4-ジオン誘導体は未だ知られていない。

【0010】

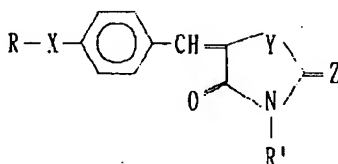
【発明が解決しようとする課題】従って本発明の第一の目的は、ベンゼン環部位に不斉炭素原子を有する5-ベンジリデンアゾリジン-2, 4-ジオン誘導体を提供することであり、第二の目的は、不斉炭素原子を有する5-ベンジリデンアゾリジン-2, 4-ジオン誘導体から成る非線形光学材料を提供することにある。第三の目的は、非線形応答性のうち、光波長の変換に関する応答性を利用した方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、下記一般式(I)で表わされる化合物により、本発明の目的が達成可能なことを見出した。一般式(I)

【0012】

【化3】



(式中、Rは不斉炭素原子を有するアルキル基を表わす。Xは酸素原子

、硫黄原子、 $=N-R^2$ を表わす。Yは酸素原子、硫黄原子、 $=N-R$

³を表わす。Zは酸素原子、硫黄原子、 $=N-R^1$ を表わす。R¹、R

²、R³、R¹は水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。)

【0013】不斉炭素原子を有するアルキル基Rは、例(a)で表わされるものが好ましい。式(a)

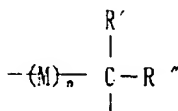
えば一般式(II)で表わすことができる。一般式(II)

【0016】

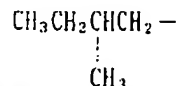
【0014】

【化5】

【化4】



【0015】式中、Mはメチレン^{R''}又はgem置換メチレンを表わす。nは0又は正の整数を表わす。nは1が特に好ましい。R'、R''、R'''はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホ基、スルホニル基などを表わす。但し、R'、R''、R'''は互いに同一であることはない。R'、R''、R'''としては水素原子、アルキル基、アリール基が好ましく、特に式



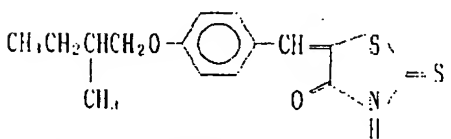
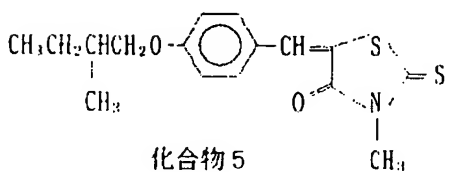
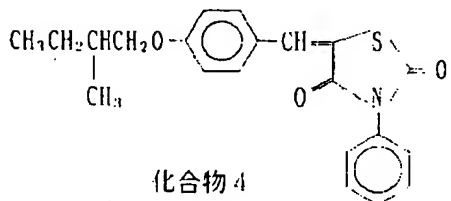
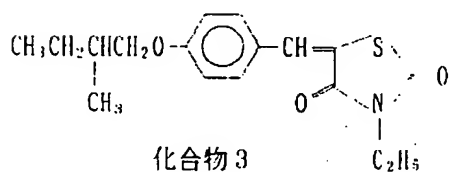
【0017】Xは酸素原子、硫黄原子、 $=N-R^2$ を表わし、特に酸素原子が好ましい。Yは酸素原子、硫黄原子、 $=N-R^3$ を表わし、特に酸素原子が好ましい。Zは酸素原子、硫黄原子、 $=N-R^4$ を表わし、特に酸素原子が好ましい。R¹、R²、R³、R⁴は水素原子、アルキル基、アリール基を表わし、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられ、特に炭素数3以下のものが好ましい。アリール基としては、フェニル基、トリル基などが挙げられ、特に炭素数7以下のものが好ましい。

【0018】以下に本発明の化合物について具体例を示すが、本発明の範囲はこれらにのみ限られるものではない

い。

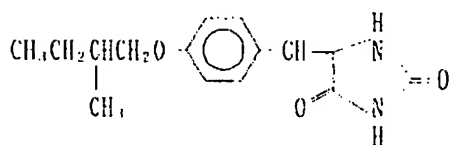
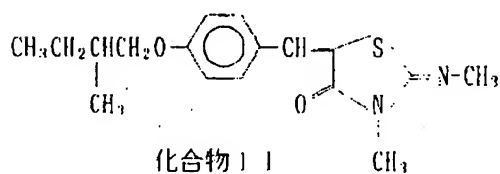
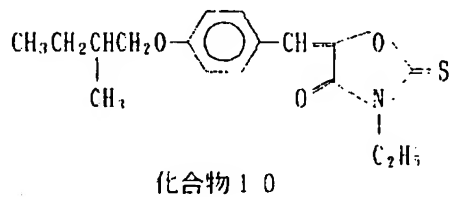
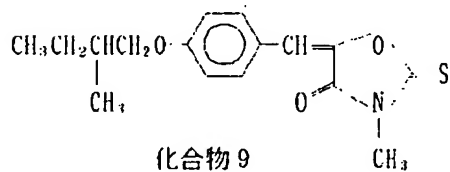
【0019】

【化6】



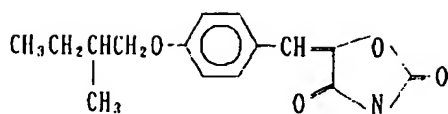
【0020】

【化7】

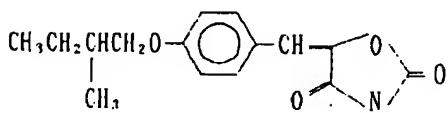


【0021】

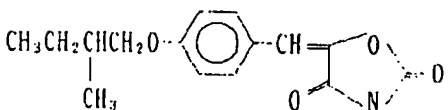
【化8】



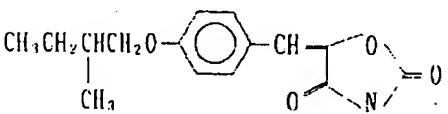
化合物 13



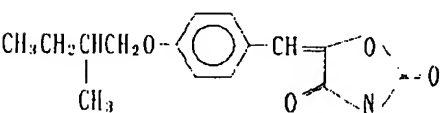
化合物 14



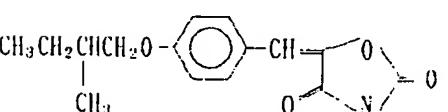
化合物 15



化合物 16



化合物 17



化合物 18

【0022】これらの化合物は、ベンズアルデヒド誘導体と、アゾリジン-2, 4-ジオン誘導体とのクネベナゲル(Knoevenagel)反応によって得ることができる。溶媒としては、アルコール類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、などを用いることができ、触媒として酸あるいは塩基を用いることができる。反応温度は-100℃～150℃の範囲で行うことができ、好ましくは-78℃～100℃の範囲である。

【0023】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づいて詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

化合物 1 の合成

1) (S)-2-メチル-1-ブチル-p-トルエンスルホナートの合成

(S)-2-メチル-1-ブタノール 19.1 g (0.22 mol) および塩化トシル 41.9 g (0.22 mol) を三口フラスコに入れ、氷冷下反応液の温度を 0℃以下に保ちながら、ピリジン 31.6 g (0.40 mol) を滴下し、そのまま 3 時間攪拌した。次に濃塩酸 40 ml と水 80 ml を混合した溶液を滴下した後、塩化メチレンにて抽出した。硫酸マグネシウムにて乾燥後塩化メチレンを留去し、目的物を得た。

収量 52 g (収率 98%)

【0024】2) p-[(S)-2-メチル-1-ブトキシ]ベンズアルデヒドの合成

(S)-2-メチル-1-ブチル-p-トルエンスルホナート 52 g (0.22 mol)、p-ヒドロキシベンズアルデヒド 26 g (0.22 mol)、水酸化ナトリウム 10.3 g (0.26 mol) に、N,N-ジメチルホルムアミド 100 ml を加え、100℃にて 3 時間加熱攪拌した。室温まで冷却後、反応混合物に水を注ぎ、酢酸エチルにて抽出後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液酢酸エチル/n-ヘキサン=1/4)にて精製し、目的物を得た。

収量 32 g (収率 78%)

【0025】3) 化合物 1 の合成

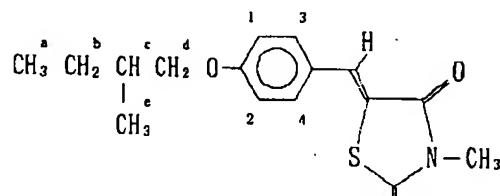
p-[(S)-2-メチル-1-ブトキシ]ベンズアルデヒド 9.6 g (0.05 mol)、3-メチル-チアゾリジン-2, 4-ジオン 6.6 g (0.05 mol)、ピペリジン 1 滴にエタノール 30 ml を加え、5 時間加熱還流した。室温まで放冷後、析出した結晶を濾取し、エタノールにて再結晶を行い、目的物を得た。

収量 10 g (収率 65%) 融点 101℃

【0026】¹H-NMR

【0027】

【化 9】



【0028】δ ppm J in Hz (CDCl₃)

0.97 (t, J=8, 3H, H^a)

1.02 (d, J=7, 3H, H^e)

1.28 (m, 1H, H^b)

1.57 (m, 1H, H^b)

1.90 (m, 1H, H^c)

3.24 (s, 3H, N-CH₃)

3.80 (dd, J_{gem}=6, J_{vic}=2, 1H, H^d)

3. 87 (dd, $J_{\text{gem}} = 6$, $J_{\text{vic}} = 1$, 1H, H^d)
 6. 99 (d, $J = 10$, 2H, 1, 2-H)
 7. 48 (d, $J = 10$, 2H, 3, 4-H)

元素分析値

	C
計算値	62.93
実測値	62.93

7. 89 (s, 1H, -CH=)

UV-スペクトル (inエタノール)

$\lambda_{\text{max}} = 346 \text{ nm}$

H	N
6.27	4.59
6.24	4.58

【0029】実施例2

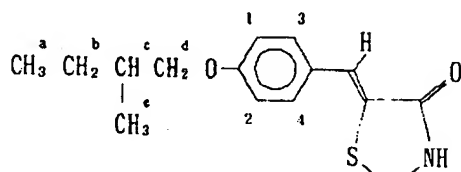
化合物2の合成

化合物1と同様の方法で合成した。

【0030】¹H-NMR

【0031】

【化10】



【0032】 δ ppm J in Hz (CDCl_3)

0.97 (t, $J = 8$, 3H, H^a)

1.02 (d, $J = 7$, 3H, H^e)

元素分析値

	C
計算値	61.84
実測値	61.71

H	N
5.88	4.81
5.84	4.74

【0033】実施例3

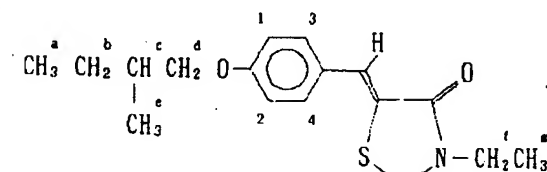
化合物3の合成

化合物1と同様の方法で合成した。

【0034】¹H-NMR

【0035】

【化11】



【0036】 δ ppm J in Hz (CDCl_3)

0.97 (t, $J = 8$, 3H, H^a)

元素分析値

	C
計算値	63.92
実測値	63.74

H	N
6.63	4.39
6.63	4.32

【0037】実施例4

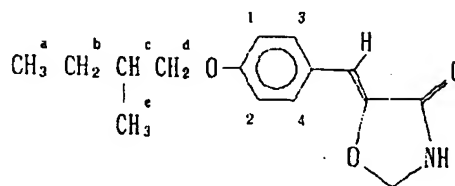
化合物8の合成

化合物1と同様の方法で合成した。

【0038】¹H-NMR

【0039】

【化12】



【0040】 δ ppm J in Hz (CDCl_3)

0.97 (t, $J = 8$, 3H, H^a)

1. 00 (d, J=7, 2H)
 1. 28 (m, 1H, H^b)
 1. 90 (m, 1H, H^c)
 3. 82 (dd, J_{gem} = 6, J_{vic} = 2, 1H, H^d)
 3. 88 (dd, J_{gem} = 6, J_{vic} = 1, 1H, H^d)

元素分析値	C	H	N
計算値	61.84	5.88	4.81
実測値	61.76	5.86	4.81

【0041】実施例5

化合物13の合成

1) 5-[4-{(S)-2-メチル-1-ブトキシ}ベンジリデン]-2-メチルチオオキサゾリン-4-オンの合成

上記の化合物8 7.2g (0.025mol)、炭酸カリウム3.4g (0.025mol) にアセトニトリル100mlを加え、室温にて攪拌しながらヨウ化メチル3.5g (0.025mol) を滴下し、さらに室温にて30分攪拌した。反応終了後反応混合物を1リットルの水に注ぎ、析出した粗結晶を濾取し、イソプロパノールにて再結晶を行い、目的物を得た。

収量7.0g (収率92%)

【0042】2) 化合物13の合成

上記の5-[4-{(S)-2-メチル-1-ブトキシ}ベンジリデン]-2-メチルチオオキサゾリン-4-オン7.0g (0.023mol) に12%、塩酸87mlを加え50℃にて30min 加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、イソプロパノールにて再結晶を行い、目的物を得た。

収量4.0g (収率63%)

融点 133℃

UV-スペクトル (inエタノール)

λ_{\max} = 324nm

元素分析値	C	H	N
計算値	65.44	6.22	5.09
実測値	64.99	6.20	5.16

【0045】実施例6

化合物14の合成

上記の化合物13 2.1g (7.6mmol)、炭酸カリウム1.1g (7.6mmol)、ヨウ化メチル1.3g (9.2mmol) にアセトニトリル20mlを加え、2時間加熱還流した。反応終了後、反応混合物を1リットルの水に注ぎ、析出した粗結晶を濾取し、イソプロパノールにて再結晶を行い、目的物を得た。

収量1.5g (収率68%)

融点 105℃

UV-スペクトル (inエタノール)

λ_{\max} = 327nm

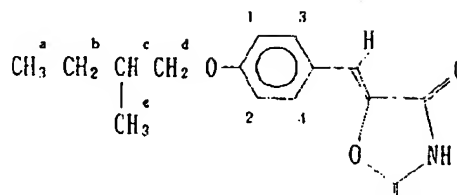
¹H-NMR

7. 01 (d, J=10, 2H, 1, 2-H)
 7. 50 (d, J=10, 2H, 3, 4-H)
 8. 78 (br, 1H, N-H)
 UV-スペクトル (inエタノール)
 λ_{\max} = 368nm
 融点 155℃

¹H-NMR

【0043】

【化13】

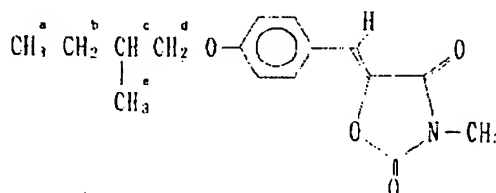


【0044】 δ ppm J in Hz (CDCl₃)

0. 98 (t, J=8, 3H, H^a)
 1. 01 (d, J=7, 3H, H^e)
 1. 28 (m, 1H, H^b)
 1. 58 (m, 1H, H^b)
 1. 88 (m, 1H, H^c)
 3. 81 (dd, J_{gem} = 6, J_{vic} = 2, 1H, H^d)
 3. 88 (dd, J_{gem} = 6, J_{vic} = 1, 1H, H^d)
 6. 77 (s, 1H, -CH=)
 6. 95 (d, J=10, 2H, 1, 2-H)
 7. 71 (d, J=10, 2H, 3, 4-H)
 8. 67 (br, 1H, N-H)

【0046】

【化14】



【0047】 δ ppm J in Hz (CDCl₃)

0. 98 (t, J=8, 3H, H^a)
 1. 05 (d, J=7, 3H, H^e)
 1. 30 (m, 1H, H^b)
 1. 60 (m, 1H, H^b)

1. 88 (m, 1H, H^c)
 3. 20 (s, 3H, N-CH₃)
 3. 81 (dd, J_{gem} = 6, J_{vic} = 2, 1H, H^d)
 3. 88 (dd, J_{gem} = 6, J_{vic} = 1, 1H, H

元素分析値	C	H	N
計算値	66.42	6.62	4.84
実測値	66.28	6.58	4.94

【0048】後述の実施例より明らかなように、本発明の非線形光学材料は、レーザー光の光波長変換用の材料として特に有用なものである。しかしながら本発明の非線形光学材料の用途は波長変換素子にかぎられるものではなく、非線形光学効果を利用するものであればいかなる素子にも使用可能である。本発明の非線形光学材料が用いられうる素子の具体例として、波長変換素子以外に、光双安定素子（光記憶素子、光パルス波形制御素子、光リミター、微分増幅素子、光トランジスター、A/D変換素子、光論理素子、光マルチバイブレーター、光フリップフロップ回路等）、光変調素子および位相共役光学素子等が挙げられる。本発明の化合物は、例えば粉末の形、宿主格子（ポリマー、包接化合物、固溶体、液晶）中の分子の包有物の形、支持体上に沈積した薄層の形（ラングミアー・プロジェクト膜など）、単結晶の

- ^d)
 6. 78 (s, 1H, -CH=)
 6. 95 (d, J = 10, 2H, 1, 2-H)
 7. 70 (d, J = 10, 2H, 3, 4-H)

形、溶液の形等、種々の形で非線形光学材料として用いることができる。

【0049】また本発明の化合物をペンダントの形でポリマー、ポリジアセチレンなどに結合させて用いることもできる。これらの方法について詳しくは前述のウィリアム (D. J. Williams) 編の著作などに記載されている。基本波として用いるレーザー光源としては例えば表1のものが挙げられる。なお、基本波の波長に関しては材料の吸収による影響を除いては何ら制限されない。このことは、レーザー・アンド・オプトロニクス (Laser & Optronics) 59頁 (1987年11月刊) より明らかである。

【0050】

【表1】

表1 各種レーザーの発振波長と諸特性

レ ー ザ ー の 名 称	発 振 波 長 (μm)					備考 (動作条件 (パルス、CW) 最大光出力)
	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	
GalnP/Inレーザー						CW Pmax=200W (単一モード)
GaAs/GaAsレーザー						CW Pmax=150W (単一モード) CW Pmax=3W (マルチモード)
InGaAs/GaAs レーザー						CW Pmax=150W (単一モード) CW Pmax=3W (マルチモード)
Nd:YAGレーザー	0.946	1.064	1.32			CW Pmax=5W (単一モード) Q スウィッチング Pmax<10MW
Ti:Al ₂ O ₃ レーザー						CW Pmax=5W (単一モード)
色素レーザー						

【0051】次に本発明の化合物が非線形光学材料として有用であることを示す。

【0052】実施例7
第2高調波発生の測定をエス・ケー・クルツ (S. K. Kurtz)、ティー・ティー・ペリー (T. T. Perry) 著、ジャーナル オブ アプライド フィジックス (J. Appl. Phys.) 39巻、3798頁 (1968年刊) 中に記載されている方法に準じて、本発明の化合物粉末に対して行った。第1図に示した装置により測定を行った。

【0053】すなわち、測定は、パルスYAGレーザー光 ($\lambda=1.064\mu\text{m}$ 、ビーム径 $\approx 1\text{mm}\phi$ 、ピークパワー $\approx 10\text{MW}/\text{cm}^2$) を基本波に用い、第1図に示す評価装置にて、その第2高調波の強度を測定した。測定は、尿素の第2高調波の強度との相対比較で行った。ま

た強度が弱い場合には目視による観測を行った。特に、基本波の2光子吸収による発光 (おもに黄、赤の発光) と第2高調波とを区別するために、分光器を入れ、第2高調波のみを測定する様にした。さらに粉末法の測定は、その物質の非線形性の有無を判断することが主目的であり、その強度比は非線形性の大きさの、参考値である。結果を表2に示した。

【0054】

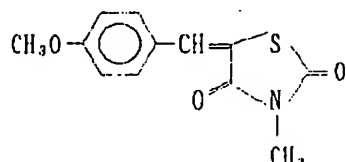
【表2】

化合物（本発明との関係）	SHG効率（対尿素比）
1（本発明）	1
4（本発明）	0.5
5（本発明）	3
6（本発明）	1
7（本発明）	1
9（本発明）	0.5
10（本発明）	2
11（本発明）	2
12（本発明）	1
17（本発明）	3
A（比較例）	0

【0056】

【化15】

A.



【0056】

【発明の効果】実施例より、本発明の化合物は、SHG活性があり、優れた青色用SHG素子となる。更に、下記に示す方法により、波長変換素子としての使用が可能である。

1. ファイバーのコア部分に上記化合物を単結晶化し、クラッド材料としてガラスを用いた波長変換素子を作成

し、YAGレーザー光を入力しその第二高調波の発生が可能である。さらに、他の方法として同様にして、導波路型の波長変換素子を作成し、第二高調波の発生が可能である。この時の位相整合方法には、チエレンコフ放射方式を用いる。ただし、これらに限定されるだけでなく、導波一導波の位相整合も可能である。波長変換波は第二高調波に限定されるだけでなく、第三高調波、和および差周波発生にも用いられる。

【0057】2. 次に上記化合物を単結晶化し、そこからバルクの単結晶を切り出し、YAGレーザー光を入力しその第二高調波の発生が可能である。この時の位相整合方法には角度位相整合を用いる。これらの、バルク単結晶はレーザーのキャビティ外で用いられるだけでなく、LD励起固体レーザー等の固体レーザーのキャビティ内で用いる事で、波長変換効率を高めることができる。さらには、外部共振器型のLDの共振器内に配置することでも、波長変換効率を高めることが出来る。以上の単結晶化には、ブリッジマン法、溶媒蒸発等が用いられる。波長変換波は第二高調波に限定されるだけでなく、第三高調波、和差周波発生にも用いられる。

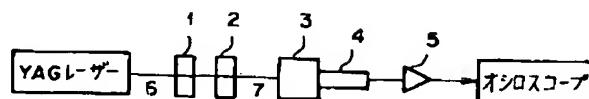
【図面の簡単な説明】

【図1】粉末法の測定装置を示す。

【符号の説明】

- 1 粉末試料
- 2 基本波カットフィルター
- 3 分光器
- 4 フォトマル
- 5 アンプ
- 6 波長1.064 μm
- 7 0.532 μm

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

C 0 7 D 277/36

277/40

277/42

G 0 2 F 1/35

1/37

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

5 0 4

9316-2K

9316-2K